

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт инженерной физики и радиоэлектроники
Базовая кафедра фотоники и лазерных технологий

УТВЕРЖДАЮ
Зав. баз. кафедрой ФилТ
_____ А.Н. Втюрин
« _____ » _____ 2018 г.

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Определение конформаций октаэдрических групп
в аммонийных оксифторидах ванадия
по данным колебательной спектроскопии

16.04.01 «Техническая физика»
16.04.01.02 «Оптическая физика и квантовая электроника»

| | | | |
|----------------------|-------|--|----------------|
| Научный руководитель | _____ | доцент, канд. физ.- мат.наук | А.С. Орешонков |
| Выпускник | _____ | | М.С. Шуняев |
| Рецензент | _____ | профессор, проф., д-р физ.-мат.наук | В.В. Слабко |

Красноярск 2018

РЕФЕРАТ

Выпускная квалификационная работа по теме «Определение конформаций октаэдрических групп в аммонийных оксифторидах ванадия по данным колебательной спектроскопии» содержит 28 страниц текстового документа, 8 использованных источников, 13 рисунков графического материала.

ОСИФТОРИДЫ, КОМБИНАЦИОННОЕ РАССЕЯНИЕ СВЕТА, CIS- И TRANS- КОНФОРМАЦИИ, ФТОР-КИСЛОРОДНЫЙ ОКТАЭДР.

Объектом исследования является оксифторид $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$. Согласно калориметрическим исследованиям, в $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ обнаружены четыре аномалии теплоемкости, связанные с последовательными фазовыми переходами. Возможными конформациями фтор-кислородных октаэдров являются cis- и trans- конформации. Согласно данным рентгеноструктурного анализа, в структуре присутствует два трансляционно-независимых фторкислородных октаэдра $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$, Однако, их точные конформации не определены.

Цель выпускной квалификационной работы – Определить структуру фтор-кислородных октаэдров в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$.

В работе решены следующие задачи:

- выполнено моделирование колебаний trans-конформации VO_2F_4 ;
- выполнено моделирование колебаний cis-конформации VO_2F_4 ;
- основываясь на данных спектроскопии комбинационного рассеяния света и на моделировании колебаний групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ уточнена их локальная симметрия в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$.

Использование результатов, полученных за время выполнения квалификационной работы позволит выполнить интерпретацию колебательных спектров других оксифторидов, а также для уточнить их структуру, что представляет интерес с фундаментальной точки зрения.

СОДЕРЖАНИЕ

| | |
|--|----|
| Введение..... | 4 |
| 1 Литературный обзор | 5 |
| 1.1 Колебательная Спектроскопия | 5 |
| 1.2 ПакетGaussian..... | 8 |
| 1.2.1 Основные возможности..... | 8 |
| 1.2.2 Принцип работы..... | 11 |
| 1.3 Сведения о $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ | 16 |
| 2 Определение структуры фтор-кислородных октаэдров | 18 |
| 2.1 Моделирование колебаний trans-конформации $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ | 18 |
| 2.2 Моделирование колебаний trans-конформации VO_2F_4^2 | 21 |
| Заключение | 27 |
| Список использованных источников | 28 |

ВВЕДЕНИЕ

Современные методы исследования структуры оптических материалов опираются по преимуществу на рентгеновские и оптические спектральные методы.

Колебательная спектроскопия позволяет получить информацию (в неявном виде) о строении и свойствах вещества в его различных агрегатных состояниях. Исследования методами комбинационного рассеяния и инфракрасного поглощения света стали обязательным при изучении новых кристаллических материалов.

Численное моделирование динамики кристаллической решетки и колебаний молекулярных групп позволяют определить число колебаний активных в колебательных спектрах и их частоты. Поэтому расчет как колебаний структуры полностью и расчет колебаний отдельных структурных единиц является неотъемлемым этапом интерпретации экспериментальных спектров [4].

В рамках данной работы была выдвинута следующая цель – Определить структуру фтор-кислородных октаэдров в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$.

Для реализации поставленной цели, необходимо решить следующие задачи:

- выполнить моделирование колебаний trans-конформации VO_2F_4 ;
- выполнить моделирование колебаний cis-конформации VO_2F_4 ;
- основываясь на данных спектроскопии комбинационного рассеяния света и на моделировании колебаний групп VO_2F_4 уточнить их локальную симметрию в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$

Для достижения поставленной цели необходимо уметь пользоваться методами расчета колебаний молекулярных групп.

1 Литературный обзор

1.1 Колебательная спектроскопия

Спектроскопия комбинационного рассеяния света (в иностранной литературе обозначается термином «рамановская» спектроскопия (Raman spectroscopy)) – раздел оптической спектроскопии, изучающий взаимодействие монохроматического излучения с веществом, сопровождающееся изменением энергии рассеянного излучения по сравнению с энергией падающего на объект (возбуждающего) излучения. Комбинационное рассеяние (КР) обусловлено неупругими столкновениями фотонов с молекулами (или ионами), в ходе которых они обмениваются энергией.

В отличие от рэлеевского рассеяния света, при КРС в спектре рассеянного излучения наблюдаются спектральные линии, отсутствующие в линейчатом спектре первичного (возбуждающего) света. Число и расположение появляющихся линий (называемых комбинационными линиями или спутниками) определяется молекулярным строением вещества.

Комбинационное рассеяние света в кристаллах обладает некоторыми особенностями. Колебания атомов в кристалле можно отождествить с газом фононов, а КРС в кристаллах рассматривать как рассеяние на фононах [7].

Спектры КРС каждого соединения настолько специфичны, что могут служить для идентификации этого соединения и обнаружения его в смесях. Качественный и количественный анализ по спектрам КРС широко применяют в аналитической практике, например при анализе смесей углеводов. Спектроскопия комбинационного рассеяния эффективна для идентификации самых разнообразных продуктов и материалов.

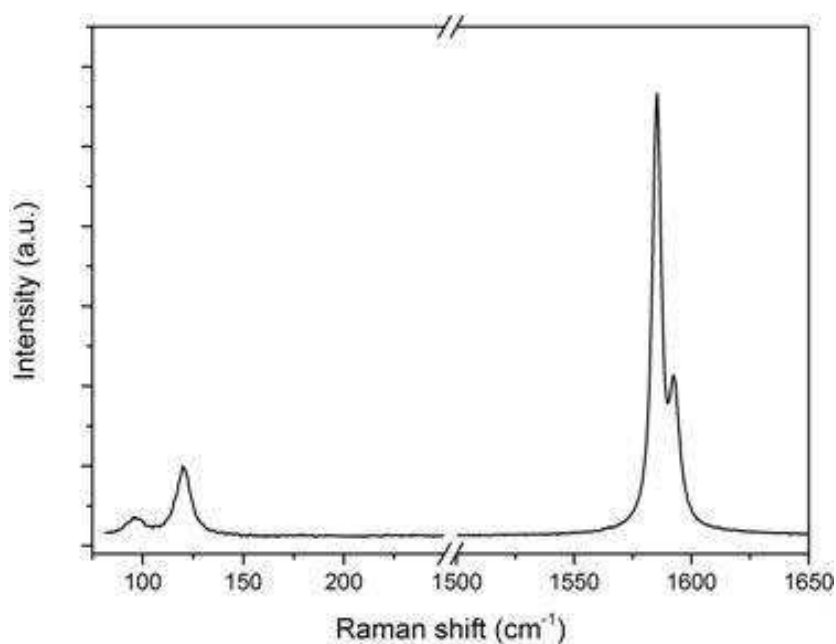


Рисунок 1 – Спектр КРС одностенной углеродной нанотрубки

Методом комбинационного рассеяния можно исследовать объекты различного масштаба: макро-, микро- и нано-размеров. Например, на рисунке 1 приведен спектр комбинационного рассеяния одностенной углеродной нанотрубки [1].

Аналогично спектрам комбинационного рассеяния света, инфракрасные спектры (ИК-спектры) могут использоваться для идентификации структуры.

Инфракрасным излучением называют излучение с длинами волн от 0.5 до 1000 мкм. В ИК-диапазоне проявляются переходы между колебательными и вращательными уровнями энергии молекул. Химические связи в молекулах испытывают колебательные движения. Колебательная энергия молекул квантована, т.е. поглощаемая энергия изменяется не непрерывно, а скачкообразно. В результате колебательный (инфракрасный) спектр молекулы представляет собой ряд пиков (полос поглощения), отвечающих разным колебательным энергетическим переходам.

Не существует двух соединений, за исключением оптических изомеров, с различающимися структурами, но одинаковыми ИК-спектрами. В некоторых случаях, таких, как полимеры с близким молекулярным весом, различия могут быть практически не заметны, но они всегда есть. В большинстве случаев ИК-

спектр является «отпечатком пальцев» молекулы, который легко отличим от спектров других молекул.

Кроме того, что поглощение характерно для отдельных групп атомов, его интенсивность прямо пропорциональна их концентрации. Таким образом, измерение интенсивности поглощения дает после простых вычислений количество данного компонента в образце [6].

По своим возможностям метод почти универсален. Образцы могут быть жидкими, твердыми или газообразными.

Спектроскопия в ИК-области встречается с рядом специфических трудностей. В силу того что излучение невидимо, юстировку оптических деталей нельзя проводить визуально. Энергия, с которой приходится иметь дело, крайне мала и уменьшается с увеличением длины волны [5].

ИК область электромагнитного излучения приблизительно располагается между 13158 и 10 см^{-1} и условно делится на ближнюю или БИК (от $0,76$ до $2,5$ мкм; от $13\ 158$ до $4\ 000\text{ см}^{-1}$), среднюю (от $2,5$ до 25 мкм; от 4000 до 400 см^{-1}) и дальнюю (от 25 до 1000 мкм; от 400 до 10 см^{-1}) [2].

Все молекулы состоят из химически связанных между собой атомов. Движение этих атомов напоминает колебание шариков, связанных пружинами. Аналогично системе шариков, амплитуды колебаний связей увеличиваются при воздействии на них, в частности, электромагнитных волн (в конкретном случае, инфракрасных лучей). Различие между молекулой и шариками на пружинах заключается в том, что колебательные энергетические уровни молекулы квантованы и молекулой поглощаются только те частоты ИК излучения, энергия которых точно соответствует разностям между двумя уровнями энергии связи; амплитуда данного колебания возрастает скачком. Поэтому при облучении образца ИК светом с непрерывно меняющейся частотой определенные участки спектры излучения поглощаются молекулой, а луч, проходящий через вещество, ослабляется в области поглощения. Регистрируя интенсивность прошедшего излучения в зависимости от длин волн (или

волновых чисел), получают кривую, на которой видны полосы поглощения. Это и есть ИК спектр (см. например, Рисунок 2) [2].

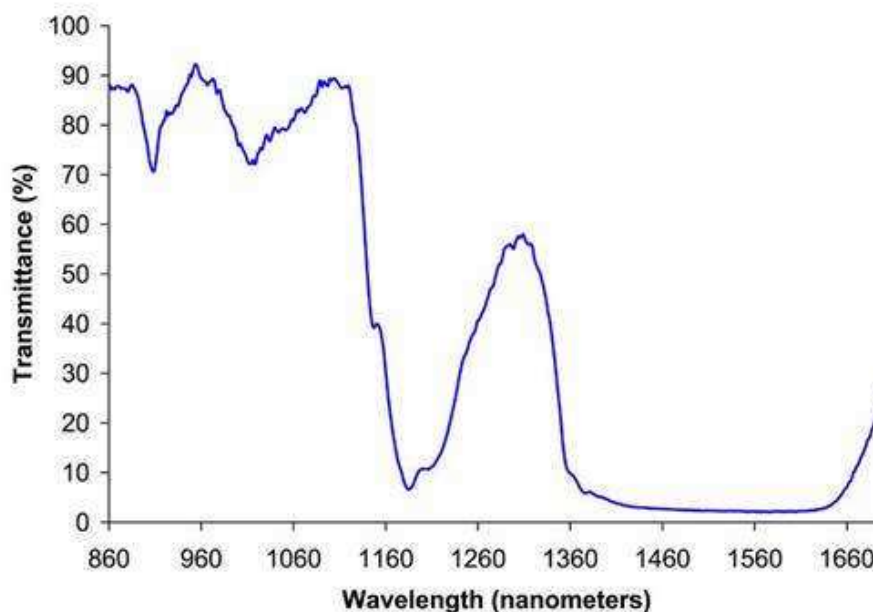


Рисунок 2 – ИК-спектр жидкого этанола

Поглощение инфракрасного излучения вызывают колебания связанные с изменением либо длин связи, либо углов между связями. Это означает, что в зависимости от частоты поглощенного излучения начинает периодически растягиваться определенная связь или искажаться определенный угол между связями [3].

1.2 Пакет GAUSSIAN

1.2.1 Основные возможности

Комплекс программ GAUSSIAN позволяет рассчитывать энергию, структуры молекул, частоты их колебаний, а также разнообразные свойства молекул в газовой фазе и в растворе, как в основном, так и в возбужденных состояниях.

Основное направление, в котором развивалась версия GAUSSIAN-03 после G98, это развитие методов расчета сверхбольших молекулярных систем.

Это вызвано, в частности, большим интересом к расчетам больших биомолекул, и в т.ч. потребностями задач конструирования лекарств. Среди таких методов можно отметить:

а) методику парционирования молекул ONIOM, развитую проф. Морокума и др., в которой вся молекула разбивается на 3 области, которые рассматриваются с разной степенью точности. Такой подход эффективен, в частности, и для биомолекул. Например, "активное место" лекарства можно рассчитать с максимально высокой степенью точности, на наиболее высоком квантово-химическом уровне; непосредственное окружение активной части можно считать можно посчитать менее точно, а дальние атомы - наоборот, учесть максимально приближенно. Метод ONIOM применим к большим молекулам в различных областях моделирования, включая моделирование энзимов и механизмов реакций в органических системах, исследование кластерных моделей поверхностей и поверхностных реакций, фотохимических реакций органических соединений, замещающих эффектов химической активности органических и органометаллических соединений, а также гомогенный катализ;

б) быстрый метод мультиполей (FMM) в схеме DFT в сочетании с использованием технологии разреженных матриц, реализованный в G98, позволяет, по мнению разработчиков, достигнуть линеаризации "вычислительной стоимости", что делает возможным применять DFT для молекул большего размера, в т.ч. в расчетах частот;

в) В GAUSSIAN-03 получила дальнейшее развитие методика оптимизации геометрии. В результате стало возможным проводить неэмпирические расчеты молекулярных систем, содержащих много тяжелых атомов, с оптимизацией геометрии. Также возможно моделирование периодических систем, таких как полимеры и кристаллы, посредством использования периодических граничных условий. Например, GAUSSIAN-03 позволяет предсказать равновесные геометрии и переходные структуры

полимеров, изучать их реактивность посредством предсказания энергии изомеризации, моделировать запрещенные энергетические зоны веществ;

г) Моделирование очень широкого диапазона спектров и спектроскопических свойств молекул. GAUSSIAN-03 позволяет вычислять многие тензоры, вносящие вклад в сверхтонкий спектр молекул, позволяя исследовать нелинейные молекулы так же легко, как и линейные;

д) Использование Модели Поляризуемого Континуума (Polarizable Continuum Model, PCM) для моделирования систем в растворах, для которой характерно представление растворителя как поляризуемого континуума и помещение растворяемого вещества в полость внутри растворителя. поддержку SCRF PCM поддерживается в широком спектре методов (ХФ, DFT, MP2/3/4(SDQ), QCISD, CCD, CID, CISD).

В программах GAUSSIAN-03, как и в предыдущей версии G98 существуют возможности расчета свойств:

- тензоров экранирования и химсдвигов ЯМР на уровне MP2 (ранее поддерживались методы ХФ, DFT);

- VCD-интенсивности на уровне ХФ и DFT;

- рамановские интенсивности на уровне DFT и MP2 (ранее их расчеты поддерживались на уровне ХФ);

- методы расчета возбужденных состояний: ZINDO для расчетов сверхбольших молекул и время-зависимые методы RBA на уровне ХФ и DFT, которые дополняют имеющиеся ранее возможности CIS;

- внедрены новые функционалы плотности в методе DFT. улучшены схемы определения пути реакции;

- реализован метод IRCMax для более точного определения структуры переходного состояния;

- сделаны доработки в реализации псевдопотенциальных методик; так, полулокальные ECP стали доступны с проекторами для любых угловых моментов, и достигнута возможность аналитического расчета вторых производных; добавлены новые схемы параметризации ECP;

- добавлены новые встроенные базисные наборы гауссовских функций, в т.ч. Midi!, cc-pV6Z, cc-pVDZ, cc-pVTZ и др., включены новые базисы EPR-II и EPR-III, эффективные для расчетов констант сверхтонкого взаимодействия в методе DFT.

GAUSSIAN-03 позволяет выполнять вычисления на высокопроизводительных вычислительных кластерах посредством использования пакета TCPLinda. Использование параллельных систем для вычислений основано на параллельной реализации части методов, используемых в GAUSSIAN-03. Методы HF, CIS=Direct и DFT являются распараллеленными, вычисления TDDFT и MP2 энергий является также распараллеленным. Использование этих методов в моделировании позволяет распараллеливать процесс решения автоматически, используя лишь настройки исходной задачи.

Линейно масштабируемые (FMM) алгоритмы, используемые в GAUSSIAN-03 по умолчанию для молекул с количеством атомов более 65, не являются параллельными. Для получения реального преимущества использования параллельных вычислений в GAUSSIAN-03, количество атомов в моделируемых молекулах должны превышать 300.

1.2.2 Принцип работы

Начиная с G80 программы серии GAUSSIAN построены по одному принципу, тело программы состоит из серии линков, которые представляют собой отдельную программу. Каждый линк загружается в течении расчета по мере необходимости, запуск и обмен данными между линками осуществляется отдельной управляющей программой. Линки объединены группами в оверлеи по принципу выполнения сходных функций. Каждый линк имеет свой трехзначный или четырехзначный номер. Последние две цифры означают номер линка в оверлее, первые цифры- номер оверлея.

Оверлей 0 определяет набор файлов и машинных параметров, необходимых для решения задачи и задает последовательность выполнения отдельных линков, исходя из последовательности ключевых слов.

Оверлей 1 выполняет считывание (заголовок, заряд, мультиплетность, Z-матрица) и контроль оптимизации геометрии. Оверлей 1 включает несколько линков, где L101 считывает задание и спецификацию молекулы, L102, L103, L105, L109 определяет выбор метода оптимизации, соответственно, Флетчера-Пауэлла, BERNY и Метага-Сержента, Ньютон-Рапсона, L108-расчет поверхности потенциальной энергии, L118- расчет траекторий хим. реакций, L120- контроль ONIOM расчетов и т.д. Число Линков растет с каждой новой версией и их спецификации можно увидеть в справке для версии программы. (L101-Reads title and molecule specification, L102-FP optimization, L103-Berny optimizations to minima and TS, STQN transition state searches, L105-MS optimization, L106-Numerical differentiation of forces/dipoles to obtain polarizability/hyperpolarizability, L107-Linear-synchronous-transit (LST) transition state search, L108-Potential energy surface scan, L109-Newton-Raphson optimization, L110-Double numerical differentiation of energies to produce frequencies, L111 Double num. diff. of energies to compute polarizabilities & hyperpolarizabilities, L113-EF optimization using analytic gradients, L114-EF numerical optimization (using only energies), L115-Follows reaction path using the intrinsic reaction coordinate (IRC), L116-Numerical self-consistent reaction field (SCRF), L117-Post-SCF SCRF, L118 Trajectory calculations, L120-Controls ONIOM calculations).

Оптимизация по методу Х. Бернарда Шлегеля (BERNY) самая быстрая и вычисляет аналитически градиенты энергии и численно приближенную матрицу силовых постоянных, которая постоянно обновляется в процессе оптимизации, для оценки положения минимума энергии. Однако для циклических молекул, а также для молекул с необычными силовыми постоянными она может оказаться неэффективной: процесс оптимизации будет проходить очень медленно или вообще результаты окажутся неверными. Если

оптимизация геометрии дает неверные результаты, то следует обратиться к методу Мэтага-Сержента. В нем применена другая стратегия для отыскания структуры с минимальной энергией. Он работает медленнее, чем BERNY, но более надежно. Третий вариант оптимизации- метод Флетчера-Пауэлла. Он предусмотрен для таких ситуаций, когда не представляется возможным вычислить градиенты аналитически. В этих случаях метод Флетчера-Пауэлла выбирается программой автоматически. Затем градиенты энергии оцениваются методами конечных разностей. Эта процедура может быть использована для любых способов расчета энергии, но она чрезвычайно медленна по сравнению с методами аналитического расчета градиентов (сил на атомах).

Оверлей 2 содержит линк L202 осуществляющий расчет декартовых координат атомов молекулы в соответствии с Z-матрицей, определяет симметрию молекулы, которая используется в дальнейшем при расчете интегралов, определении симметрии МО и электронных состояний. (L202-Reorients coordinates, calculates symmetry, and checks variables).

Оверлей 3 содержит более 10 линков, которые: L301-устанавливает набор базисных функций для каждого атома в соответствии с выбранным ключевым словом, L301, остальные линки L303- L319 рассчитывают различного типа интегралы и их первые производные (L301-Generates basis set information, L302-Calculates overlap, kinetic, and potential integrals, L303-Calculates multipole integrals, L308-Computes dipole velocity and Rx integrals, L309-Computes ECP integrals, L310-Computes spdf 2-electron integrals in a primitive fashion, L311-Computes sp 2-electron integrals, L314-Computes spdf 2-electron integrals, L316-Prints 2-electron integrals, L319-Computes 1-electron integrals for approximate spin orbital coupling).

Оверлей 4 содержит: линк L401, который создает начальный набор МО для итерационной процедуры ССП, L402- проведение полуэмпирических расчетов и расчетов методом молекулярной механики, L405- проведение расчета методом полного учета взаимодействия электронных конфигураций - Complete Active Space Multiconfiguration SCF (MC-SCF)(L401-Forms the initial

MO guess, L402-Performs semi-empirical and molecular mechanics calculations, L405-Initializes an MCSCF calculation).

Оверлей 5 в отличие от других оверлеев содержит ссылки, которые не имеют общего набора опций, так как в каждой задаче используется только один из линков. Линки оверлея 5 содержат процедуры самосогласованного расчета с использованием различных методов: L502- метод Хартри-Фока для систем с открытыми и замкнутыми оболочками, все прямые методы и т.д., L503- производится расчет выбранным методом способом скорейшего спуска, L510- многоконфигурационный расчет (L502-Iteratively solves the SCF equations (conven. UHF & ROHF, all direct methods, SCRF), L503-Iteratively solves the SCF equations using direct minimization, L506-Performs an ROHF or GVB-PP calculation, L508-Quadratically convergent SCF program, L510-MC-SCF).

Оверлей 6 осуществляет анализ волновых функций, которые рассчитываются в оверлее 5. Линк L601 проводит анализ заселенностей, рассчитывает таблицу собственных значений, заселенности перекрываний, орбитальные заселенности и дипольные моменты, L602- расчет электронных свойств, L607- проводит анализ натуральных орбиталей, L609- анализ атомных и молекулярных свойств (L601-Population and related analyses (including multipole moments), L602-1-electron properties (potential, field, and field gradient), L604-Evaluates MOs or density over a grid of points, L607-Performs NBO analyses, L608-Non-iterative DFT energies, L609-Atoms in Molecules properties).

Оверлей 7 рассчитывает первые и вторые производные электронных интегралов - ссылки L701- L703. Эти три ссылки используются при оптимизации геометрии молекулы по методу ССП при помощи сил, вычисленных аналитическим способом. Линк L716 вычисляет силы на атомах по значениям первых производных (L701-1-electron integral first or second derivatives, L702 2-electron integral first or second derivatives (sp), L703-2-electron integral first or second derivatives (spdf), L709-Forms the ECP integral derivative contribution to gradients, L716-Processes information for optimizations and frequencies)

Оверлей 8 (L801-Initializes transformation of 2-electron integrals, L802-Performs integral transformation (N3 in-core), L803-Complete basis set (CBS) extrapolation, L804-Integral transformation, L811-Transforms integral derivatives & computes their contributions to MP2 2nd derivatives) и Оверлей 9 (L901-Anti-symmetrizes 2-electron integrals, L902-Determines the stability of the Hartree-Fock wavefunction, L903-Old in-core MP2, L905-Complex MP2, L906-Semi-direct MP2, L908-OVGF (closed shell), L909-OVGF (open shell), L913-Calculates post-SCF energies and gradient terms, L914-CI-Singles, RPA and Zindo excited states; SCF stability, L915-Computes fifth order quantities (for MP5, QCISD(TQ) and BD(TQ)), L918-Reoptimizes the wavefunction) предназначены для расчета электронных корреляций. Линк L901 проводит начальные расчеты для корреляционных расчетов, Линки L903, L905, L906 выполняют корреляционные расчеты по методу Меллера-Плессета, расчет функций Грина для систем с открытой и замкнутой оболочками, L918 осуществляет начальное приближение при оптимизации волновой функции, если зафиксирована ее нестабильность.

Оверлей 10 содержит линки L1002 рассчитывающие различные молекулярные свойства, включая спектральные (ЯМР), линки L1003 и L1014 для расчета конфигурационных взаимодействий возбужденных состояний (L1002-Iteratively solves the CPHF equations; computes various properties (including NMR), L1003-Iteratively solves the CP-MCSCF equations, L1014-Computes analytic CI-Singles second derivatives).

Оверлей 11 рассчитывает производные электронных интегралов- линки L1101, L1102, L1110- L1112. Эти три линка используются при оптимизации геометрии молекулы (L1101-Computes 1-electron integral derivatives, L1102-Computes dipole derivative integrals, L1110-2-electron integral derivative contribution to Fx, L1111-2 PDM and post-SCF derivatives, L1112-MP2 second derivatives).

Оверлей 99 – последний оверлей с линком L9999 производит разгрузку компьютера, записывают результаты расчета в архив и заканчивают работу одной из цитат, содержащихся в тексте программы.

Для проведения квантовомеханических расчетов с использованием программы GAUSSIAN необходимо дать входное задание, которое может представлено в виде файла определенной структуры. Это можно осуществить в виде отдельного файла, который считывается после запуска программы GAUSSIAN или это можно сделать с помощью отдельной вспомогательной программы для ввода задания и визуализации результатов расчета- GaussView. При запуске этой программы появляется три окна (i) GaussView X.Y, (ii) Builder и (iii) View1 X.Y- номер версии программы.

Из окна GaussView можно считать и записать в память машины входной файл, из окна Builder возможна генерация геометрии молекулы с использованием кнопок для выбора вида атома, длины связи, углов, готовых химических группировок и т.д. Окно View служит для визуализации молекулы. Например, для построения молекулы ацетилена C_2H_2 надо кликнуть на кнопку –R Group в окне Builder, при этом появляется окно Select _R Group Fragment, выбрать группу CH_3 , после двойного клика в окне View появляется структура молекулы C_2H_2 в стиле Ball and Stick.

После построения молекулы переходим к заданию расчетных параметров. Для этого кликаем на Calculate и выбираем Gaussian (в окне GaussView), после чего появляется окно заданий Gaussian Calculation Setup. Заполнение различных окон и выбор методики расчета в этом окне позволяют полностью сформировать входной файл, необходимый для запуска программы расчета GAUSSIAN. Для выбранного нами примера ацетилена необходимо в окне Title внести комментарии для идентификации расчета (например, Acetylene). Выбираем заряд молекулы Charge равный 0 и мультиплетность в окне Spin как Singlet.

1.3 Сведения о $(NH_4)_3VO_2F_4$

Многочисленное семейство оксифторидов широко представлено неупорядоченными соединениями с криолито-эльпасолитоподобной

структурой, анионный каркас которой образован фтор-кислородными октаэдрами [4–7]. Высокотемпературная кубическая фаза этих веществ имеет пространственную группу симметрии $Fm\bar{3}m$, $Z = 4$, которая может изменяться при структурных фазовых переходах, обусловленных процессами упорядочения в анионной октаэдрической подрешетке. Несмотря на большое количество результатов и широкий спектр методов исследований, симметрия искаженных низкотемпературных фаз кристаллов в основном не установлена из-за сложного двойникования, сопровождающего понижение кубической симметрии. Среди аммонийных кристаллов известно, пожалуй, только одно соединение, в котором фазовый переход из кубической фазы наблюдается при высоких температурах — это $(NH_4)_3VO_2F_4$. Этот переход происходит при температуре 418 К. Структура кристалла в высокотемпературной фазе имеет тип криолита с параметрами элементарной ячейки $a = 9.026 \text{ \AA}$, $Z = 4$. При комнатной температуре симметрия кристалла определена как ромбическая с пространственной группой $Immm$ с параметрами $a = 9.026 \text{ \AA}$, $b = 9.026 \text{ \AA}$, $c = 9.026 \text{ \AA}$, $Z = 6$. Кроме того, в области температур 210–220 К обнаружен дополнительный ФП второго рода. Симметрия кристалла в низкотемпературной области не установлена из-за появления различно ориентированных двойников, но параметры элементарной ячейки даются в ромбической установке: $a = 9.161 \text{ \AA}$, $b = 18.71 \text{ \AA}$, $c = 6.202 \text{ \AA}$, $Z = 6$. Тот факт, что кристалл в области комнатных температур находится в искаженной фазе, является, несомненно, удачей для проведения исследований. Существует вероятность получить образцы в монокристаллическом состоянии, необходимые для кристаллооптических опытов, при выращивании из водного раствора вблизи комнатной температуры.

2 Определение структуры фтор-кислородных октаэдров

2.1 Моделирование колебаний trans-конформации $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$

На первоначальном этапе определения структуры фтор-кислородных октаэдров была выбрана trans-конформация октаэдрических групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$. Trans-конформация представлена на рисунке 3.

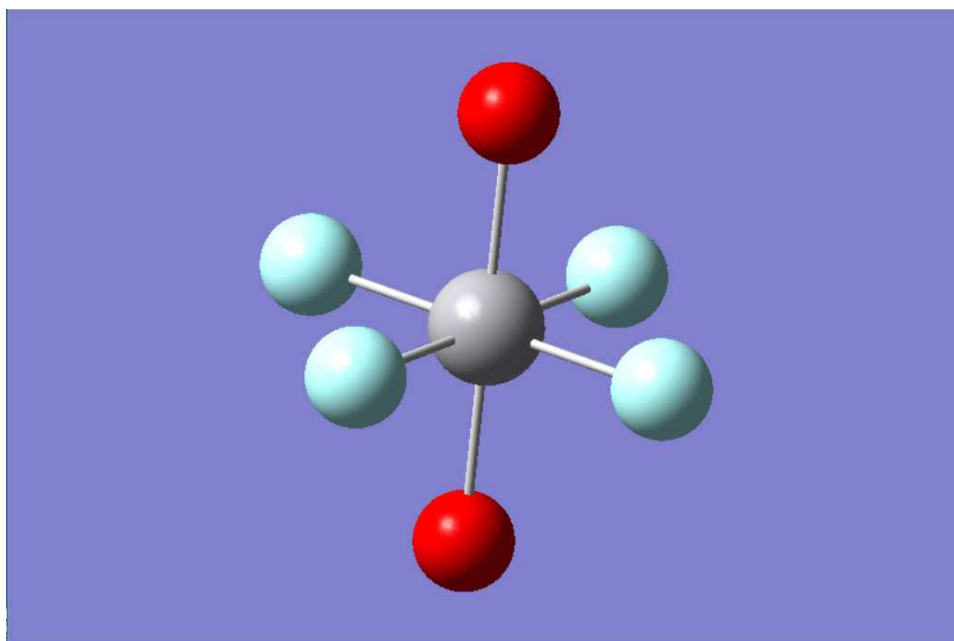


Рисунок 3 – Trans-конформация октаэдрической группы $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$

Изначальные межатомные расстояния $r(\text{V-F})$ и $r(\text{V-O})$ были выбраны одинаковыми $r(\text{V-F})=(\text{V-O})=1.7\text{\AA}$, были посчитаны колебания такой октаэдрической группы. В такой геометрии, самым высокочастотным колебанием, является полносимметричное колебание, при котором все атомы движутся то к атому ванадия, то от него, частота полученного колебания составляет 866 см^{-1} , что ложится в диапазон высокочастотных колебаний групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ в экспериментальном спектре комбинационного рассеяния, рисунок 4. Однако частота антисимметричного колебания, когда атомы кислорода и фтора движутся к атому ванадия оказывается в области 631 см^{-1} .

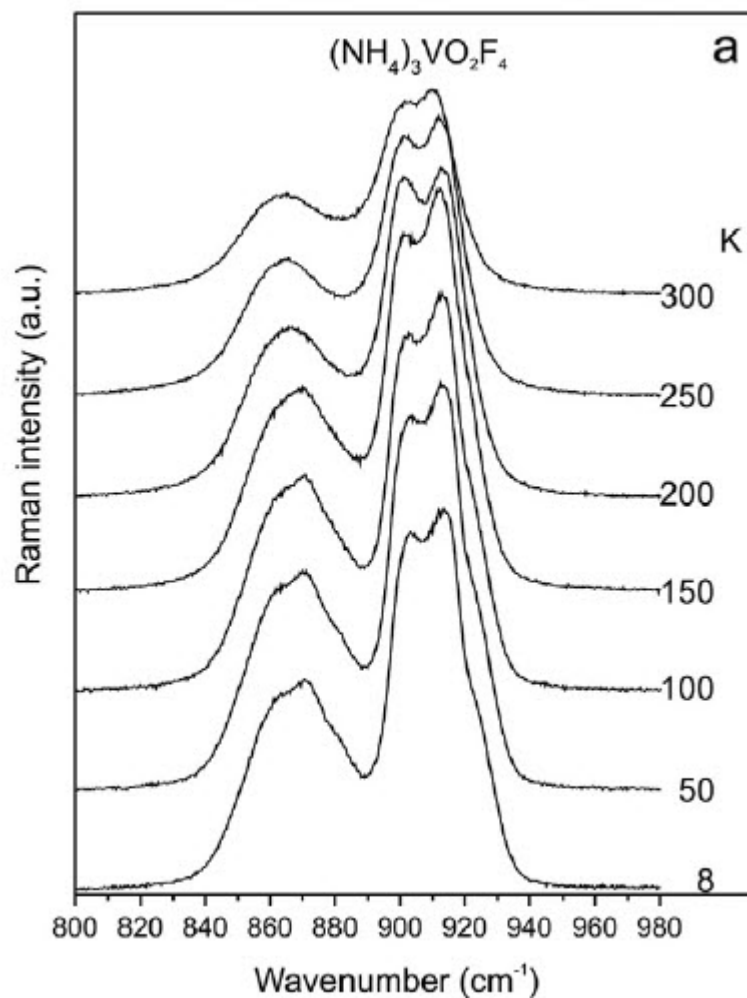


Рисунок 4 – Температурная трансформация спектров комбинационного рассеяния соединения $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ в области высокочастотных колебаний групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$

Были выполнены расчеты колебаний с учетом $r(\text{V-F})=r(\text{V-O})$ в диапазоне $1.7 - 1.9\text{\AA}$, рисунок 5. При увеличении длины связей, частоты колебаний уменьшаются, и частота полно-симметричного колебания понижается вплоть до 501 cm^{-1} , что позволяет сказать о том, что такие конфигурации trans-конформации не соответствуют возможной геометрии в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$.

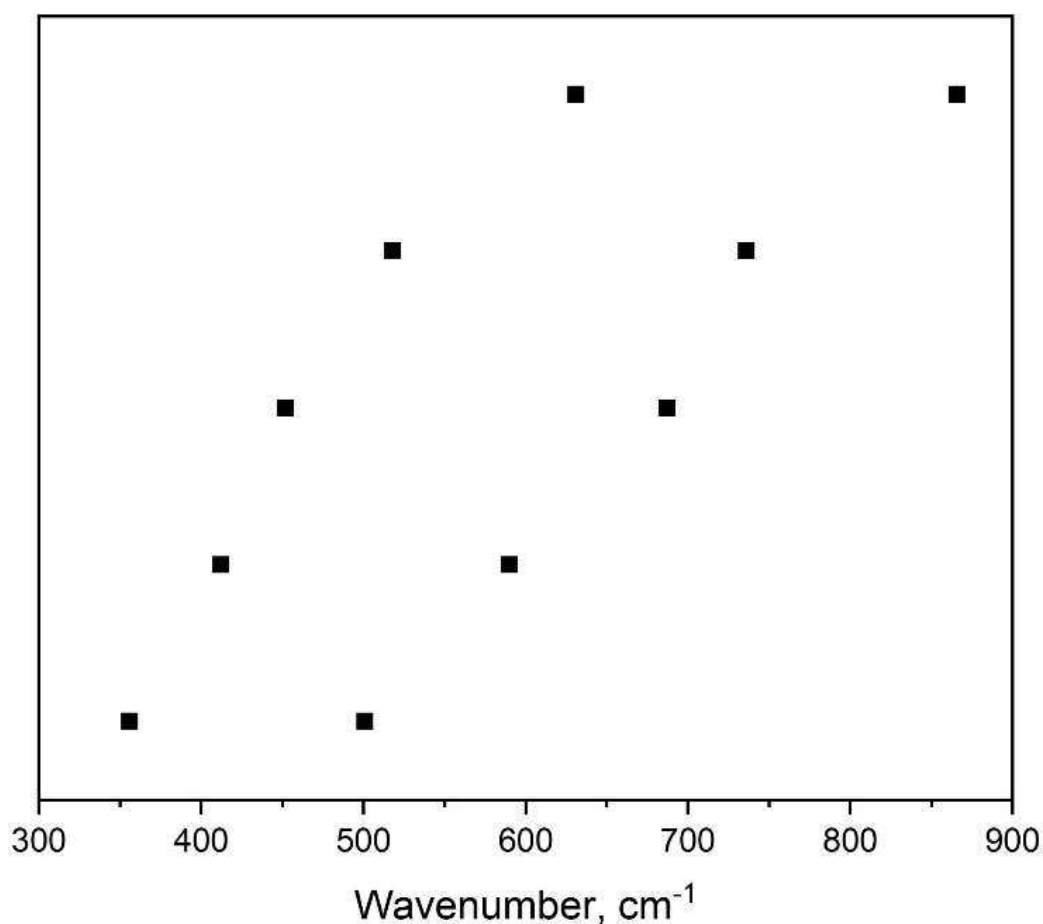


Рисунок 5 – Зависимость частот колебаний групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ с учетом того $r(\text{V-F})=(\text{V-O})$ в диапазоне от 1,7 до 1,9 Å, (сверху вниз)

Следующей возможной геометрией является trans-конформация, когда длины связей $r(\text{V-F})$ и $r(\text{V-O})$ неравны. При этом зависимость частоты высокочастотного полносимметричного колебания $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ выглядит так как показано на рисунке 6.

При этом полносимметричное колебание $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ в котором участвуют все атомы трансформируется в полносимметричное колебание V-O. Однако, частота такого колебания становится ниже чем наблюдается в экспериментальных спектрах. Таким образом, существование октаэдрических групп в trans-конформации в соединении $(\text{NH}_4)_3\text{VO}_2\text{F}_4$ маловероятно.

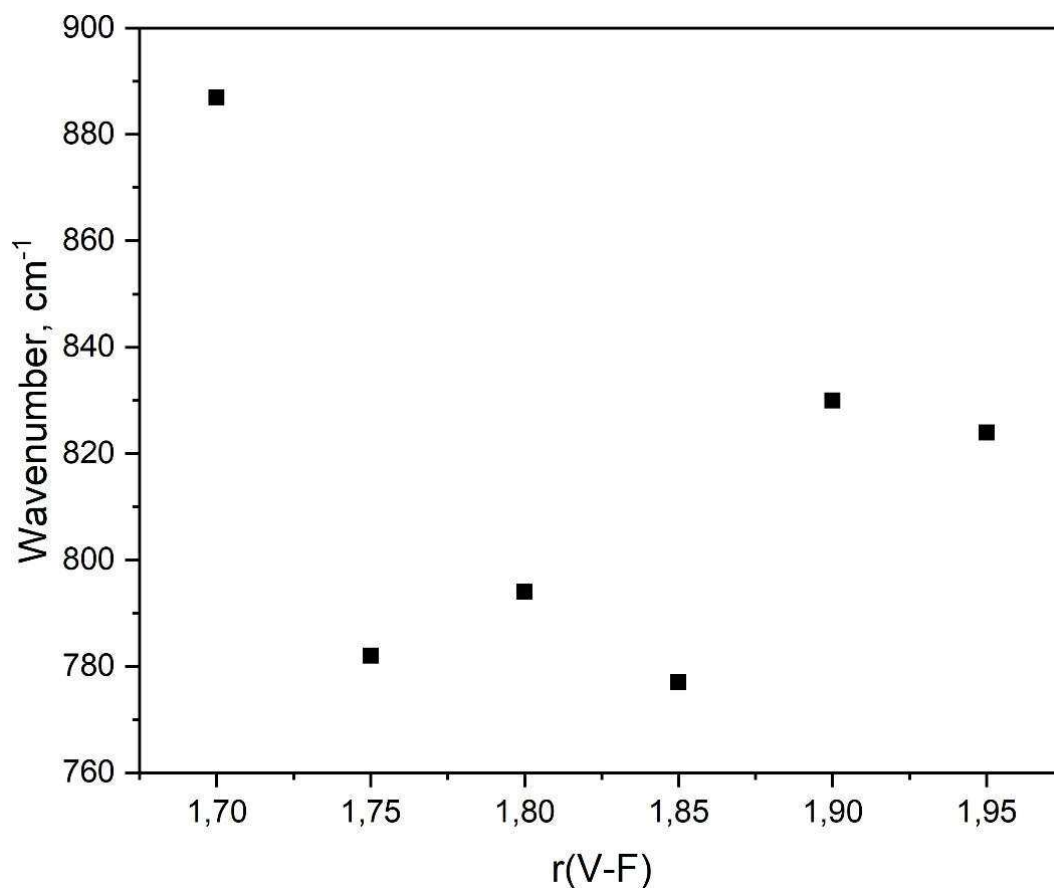


Рисунок 6 – Зависимость частот колебаний групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ в trans-конформации, с учетом того $r(\text{V-F})$ не равно $r(\text{V-O})$, $r(\text{V-O})=1.7$, $r(\text{V-F})$ в диапазоне от 1.7 до 1.95 Å.

2.2 Моделирование колебаний cis-конформации $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$

На первоначальном этапе расчета частот колебаний фтор-кислородных октаэдров с cis-конформацией, см. рисунок 7, была выбрана конфигурация, когда длины связей $r(\text{V-F})$ и $r(\text{V-O})$ равны.

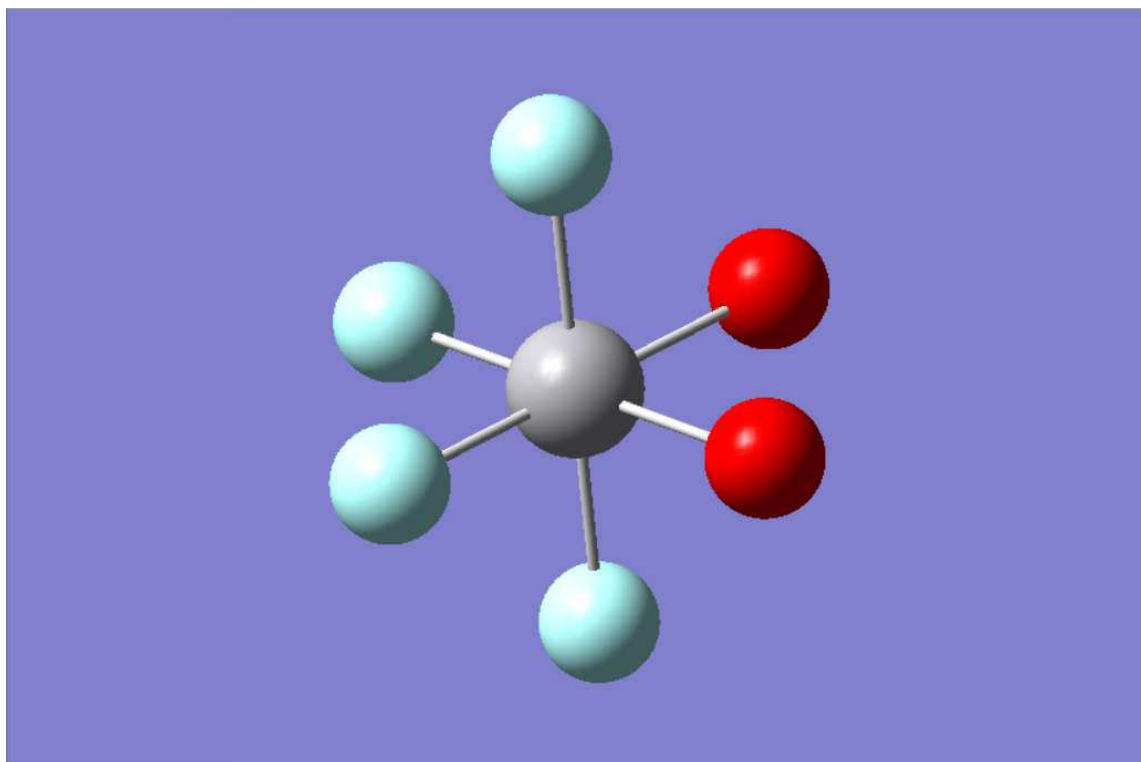


Рисунок 7 – cis-конформация октаэдрической группы $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$

На рисунке 8, показаны частоты колебаний cis-конформации групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ $r(\text{V}-\text{F})=r(\text{V}-\text{O})$, диапазон расстояния r от 1.6 до 1.7. Как видно, при длинах связей больше 1.65 Å, частоты колебаний значительно выше экспериментальных, а при ниже 1.65 ниже.

Была рассмотрена конфигурация когда $r(\text{V}-\text{F})=r(\text{V}-\text{O})+0.1\text{Å}$, полученные результаты представлены на рисунке 9. Однако такая конфигурация дает частоты далекие от экспериментальных.

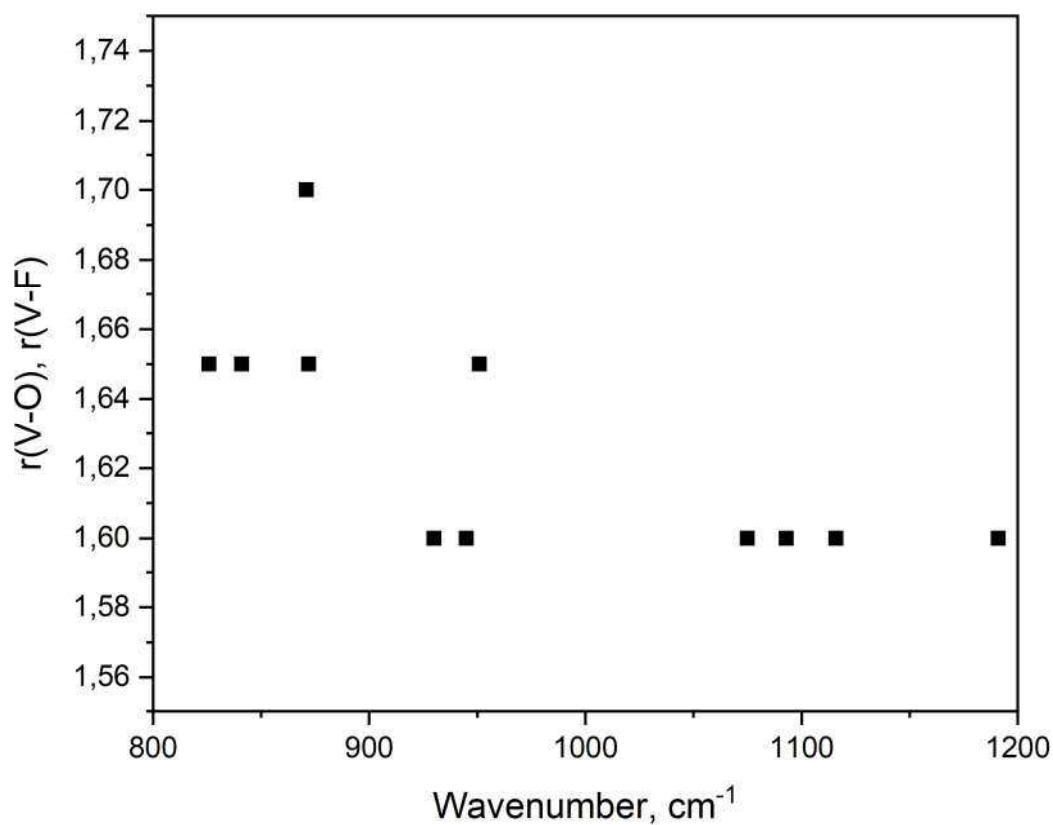


Рисунок 8 – Зависимость частот колебаний групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ в cis-конформации с учетом того $r(\text{V-F})=r(\text{V-O})$ в диапазоне от 1.6 до 1.7 Å (сверху вниз).

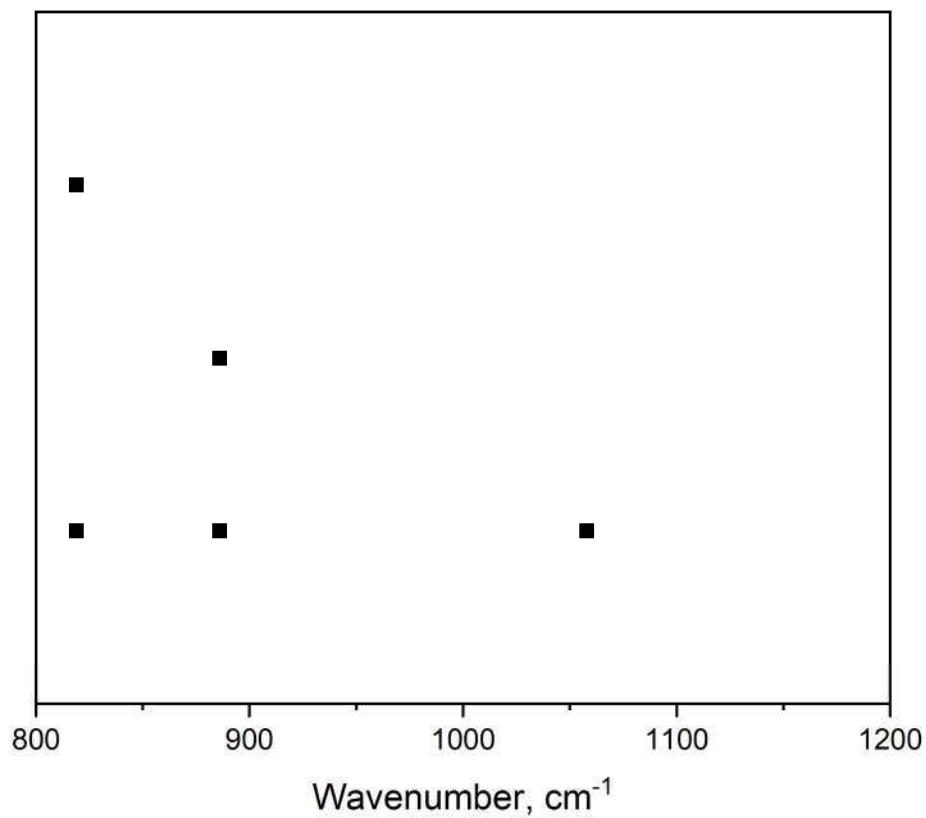


Рисунок 9 – Зависимость частот колебаний групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ с учетом того, что $r(\text{V-F})=r(\text{V-O})+0.1\text{Å}$ при значениях $r(\text{V-O})=1.6, 1.65, 1.7\text{Å}$ (снизу вверх).

Согласно статье [8] расстояние между V–F должно быть в районе 2Å , учитывая это, была выбрана конфигурация, когда атомы фтора находящиеся в одной плоскости с атомами кислорода имеют длину связи 2.02Å , а длина связей оставшихся атомов фтора 1.86 . Исследована зависимость длин связей V–O для такой конфигурации, см. рисунок 10. В данном случае, конфигурация, когда $r(\text{V–O})=1.65$, $r(\text{V–F1})=1.86$ и $r(\text{V–F1})=2.02\text{Å}$ дала частоты колебаний, наиболее близкие к экспериментальным спектрам.

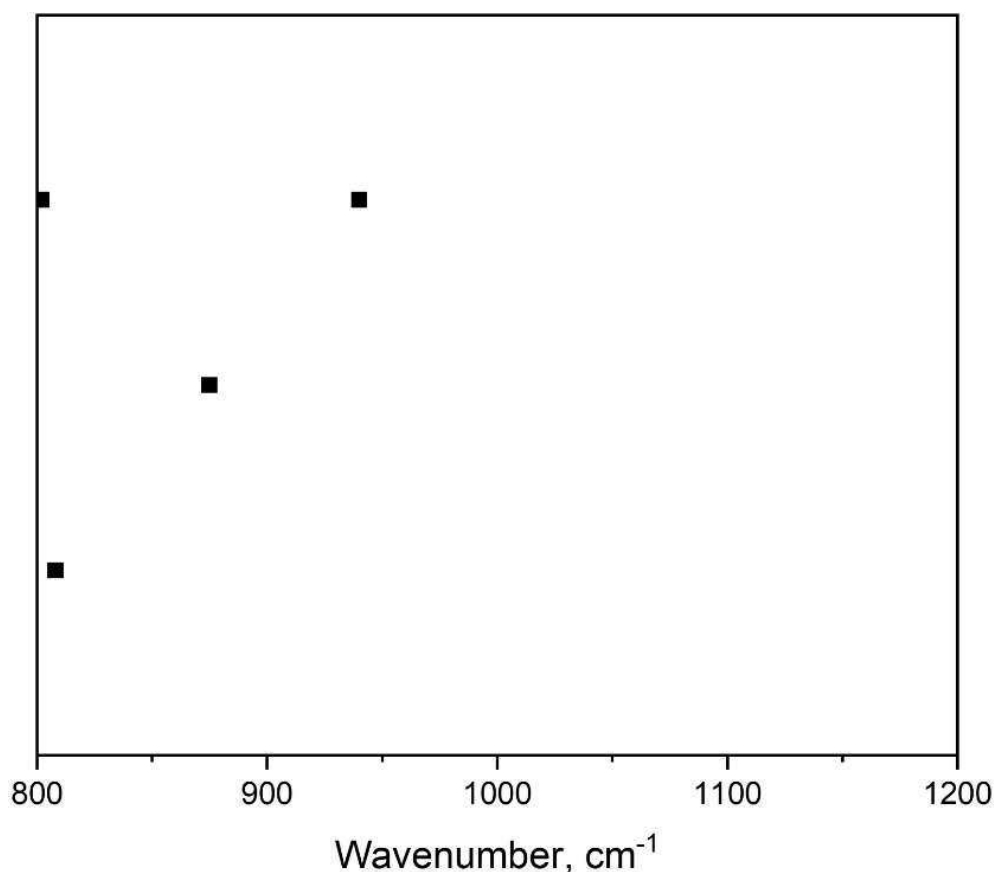


Рисунок 10 – Зависимость частот колебаний групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ в cis конформации при изменяющейся длине связи $r(\text{V–O})$ при значениях $r(\text{V–O})=1.7, 1.675, 1.65\text{Å}$, (снизу вверх).

Исследована зависимость влияния угла O–V–O частоты колебаний, см. рисунок 11. Показано, что уменьшение угла O–V–O может незначительно увеличить частоты колебаний, а увеличение угла значительно понижает частоту полносимметричного колебания.

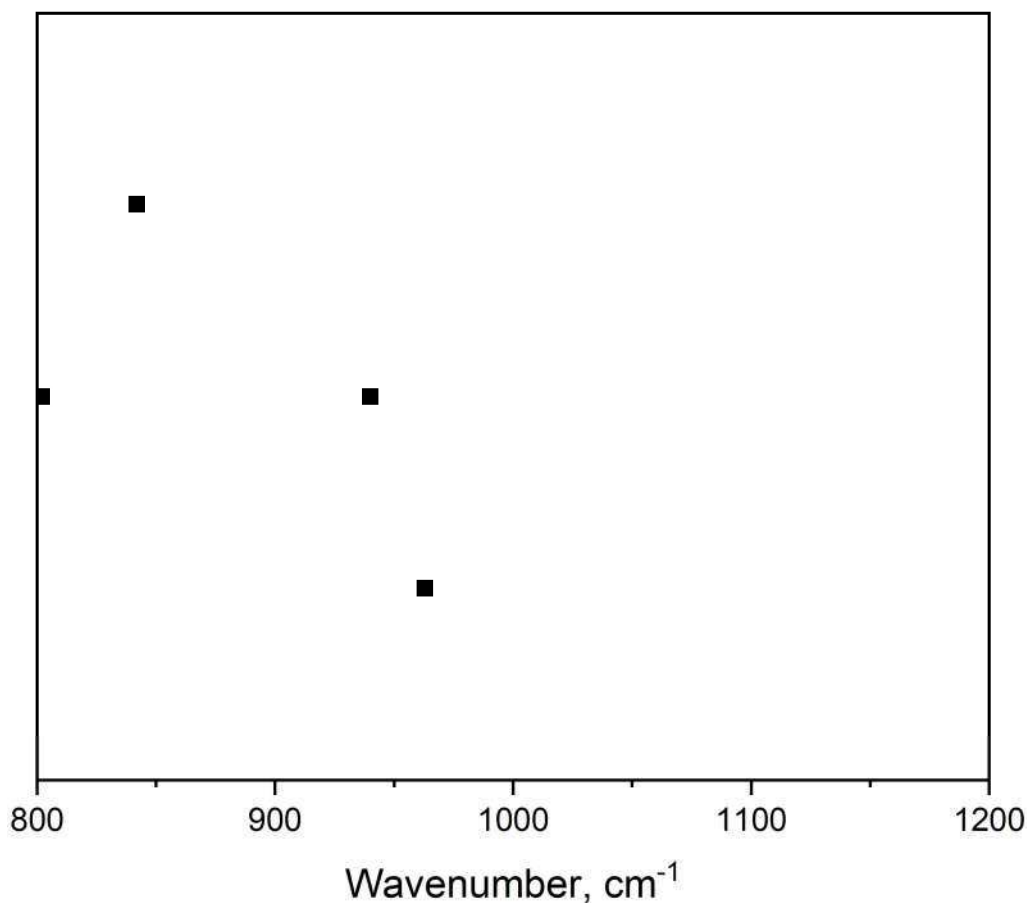


Рисунок 11 – Зависимость частот колебаний групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ в *cis*-конформации при изменяющемся угле O–V–O при значениях $\angle (\text{O-V-O}) = 85, 90, 95^\circ$ (снизу вверх).

Исследована зависимость влияния угла O–V–F1 на частоты колебаний, см. рисунок 12. Показано, что повысить частоту колебаний можно увеличив величину этого угла.

Для нахождения структуры групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ в *cis* конформации, которая наиболее близко опишет экспериментальный спектр была выбрана конфигурация в которой были разные расстояния $r(\text{V-O})=1.652$, $r(\text{V-F1})=1.85$ и $r(\text{V-F1})=2.00 \text{ \AA}$, углы $\angle (\text{O-V-O})$ и $\angle (\text{O-V-F1})$ отличались от 90° . При этом октаэдрическая группа $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ имеет вид как показано на рисунке 13.

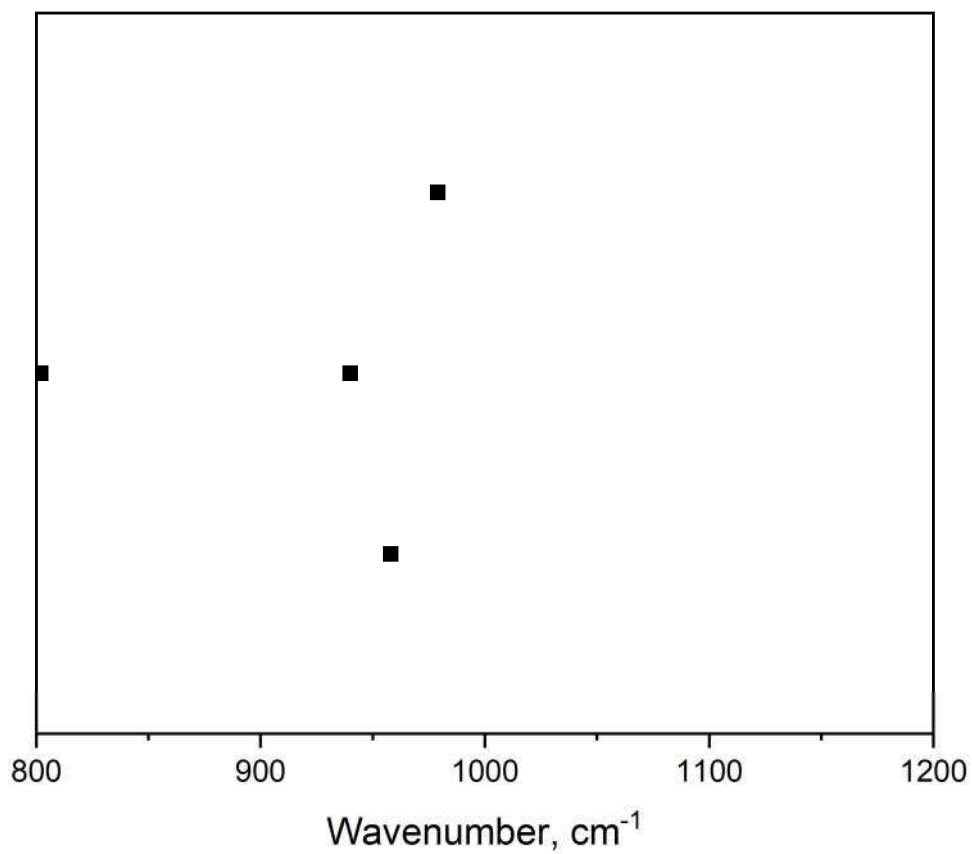


Рисунок 12 – Зависимость частот колебаний групп $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ в cis-конформации при изменяющемся угле O–V–F1 при значениях $\angle (\text{O}-\text{V}-\text{F1})=85, 90, 95^\circ$ (снизу вверх).

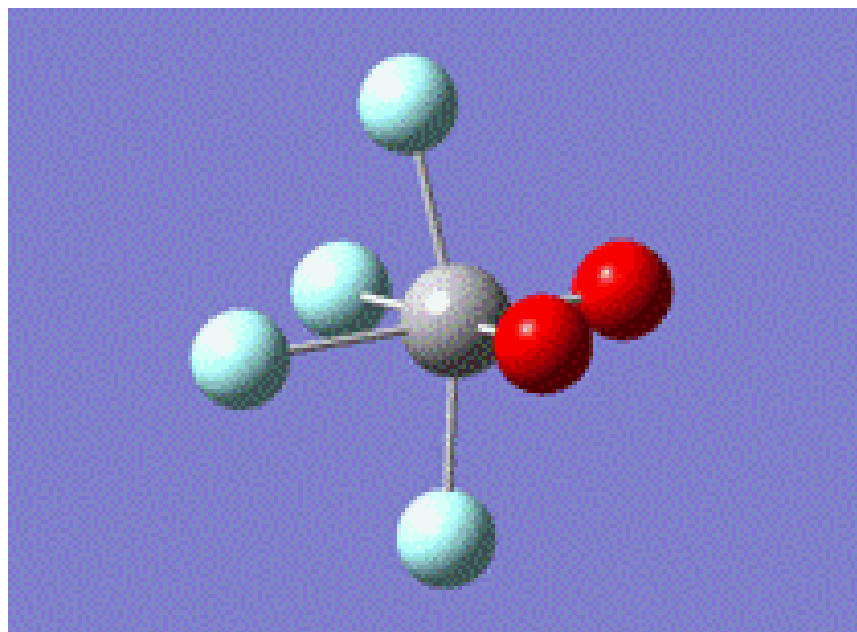


Рисунок 13 – структура октаэдрической $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ в cis конформации дающая частоты колебаний наиболее близкие к эксперименту.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в ходе выполнения выпускной квалификационной работы были достигнуты следующие результаты:

- выполнен расчет колебаний trans-конформации $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ для одинаковых и различных длин связей V-O и V-F;
- выполнен расчет колебаний cis-конформации VO_2F_4 для одинаковых и различных длин связей V-O и V-F, углов O-V-O и O-V-F;
- рассчитанные частоты колебаний trans-конформации $\text{VO}_2\text{F}_4^{2-}$ не попадают в диапазон наблюдаемых бэндов в спектрах комбинационного рассеяния;
- экспериментальный спектр комбинационного рассеяния света может быть описан с учетом того, что оба трансляционного независимых октаэдра VO_2F_4 имеют cis-конформацию, таким образом, локальная симметрия может быть описана как имеющая cis-конформация.

Использование результатов и навыков, полученных за время выполнения квалификационной работы позволит выполнить интерпретацию колебательных спектров других оксифторидов с октаэдрическими группами, что представляет интерес с фундаментальной точки зрения. Полученный опыт уточнения кристаллической структуры может быть полезен с практической точки зрения, в тех случаях, когда возникают трудности описания материалов рентген-структурным методом.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Сушинский, М.М. Комбинационное рассеяние света и строение вещества / М.М Сушинский. – Москва: Наука, 1981. – 184 с.
2. Кросс, А.Д. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию : руководство / А.Д. Кросс – Москва: Издательство иностранной литературы, 1961. – 111 с.
3. Гордецов, А.С. Инфракрасная спектроскопия биологических жидкостей и тканей / А.С. Гордецов // Современные технологии в медицине. – 2010. – № 1. – С. 84–98.
4. Paradeau, G. Study of phase transitions in $A_3MO_3F_3$ compounds ($A = K, Rb, Cs$; $M = Mo, W$) / G. Paradeau, J. Ravez, P. Hagenmuller, H. Arend // Solid State Communications. – 1978. – 27(5). – pp. 591–593.
5. Ravez, J. A new family of ferroelectric materials with composition $A_2BMO_3F_3$ ($A, B = K, Rb, Cs$, for $rA^+ rB^+$ and $M = Mo, W$) / J. Ravez, G. Paradeau, H. Arend, S.C. Abrahams, P. Hagenmuller // Ferroelectrics. – 1980. – 28, 767–769.
6. Флёров, И.Н. Теплоемкость, структурный беспорядок и фазовый переход в криолите $(NH_4)_3Ti(O_2)F_5$ / И.Н. Флёров, М.В. Горев, В.Д. Фокина, М.С. Молокеев, А.Д. Васильев, А.Ф. Бовина, Н.М. Лапташ // Физика твердого тела. – 2006. – Т. 48, № 8. – С. 1473–1481.
7. Флёров, И.Н. Механизм и природа фазовых переходов в оксифториде $(NH_4)_3MoO_3F_3$ / И.Н. Флёров, В.Д. Фокина, А.Ф. Бовина, Е.В. Богданов, М.С. Молокеев, А.Г. Кочарова, Е.И. Погорельцев, Н.М. Лапташ.// Физика твердого тела. – 2008. – 50, №3. – С. 497–506.
8. Leimkühler, M. The structure of the VO_2F_3-4 ion: Crystal structure of $(NH_4)_3VO_2F_4$ / M. Leimkühler, R. Mattes, Journal of Solid State Chemistry. – 1986. – 65. – pp. 260–264.

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«СИБИРСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
Институт инженерной физики и радиоэлектроники
Базовая кафедра фотоники и лазерных технологий

УТВЕРЖДАЮ

Зав. баз. кафедрой ФилТ

А.Н. Втюрин

«14» _____ 2018 г.

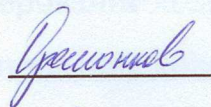
МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ

Определение конформаций октаэдрических групп
в аммонийных оксифторидах ванадия
по данным колебательной спектроскопии

16.04.01 «Техническая физика»

16.04.01.02 «Оптическая физика и квантовая электроника»

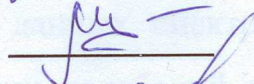
Научный руководитель



доцент, канд. физ.-
мат.наук

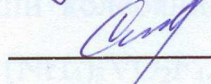
А.С. Орешонков

Выпускник



М.С. Шуняев

Рецензент



профессор, проф.,
д-р физ.-мат.наук

В.В. Слабко

Красноярск 2018